

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-327338  
(P2000-327338A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C O I G 51/00		C O I G 51/00	A 4 G 0 4 8
H O I M 4/02		H O I M 4/02	C 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-133497

(22) 出願日 平成11年5月14日 (1999. 5. 14)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 御書 至

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L i - C o 系複合酸化物

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池などの非水電解液二次電池の正極活物質として有用であり、該電池の充放電サイクル特性を改善し得る L i - C o 系複合酸化物を提供すること。

【解決手段】 比表面積  $A$  ( $m^2 / g$ ) と平均粒径  $B$   
 $7 \leq \{ 20 / (AB) \} \leq 9$

【効果】 各種の電気機器用とりわけ携帯用品用など

( $\mu m$ ) との積が下式 (1) を満足する L i - C o 系複合酸化物の粒状物。就中、平均粒径  $B$  が  $10 \mu m \sim 25 \mu m$  程度の L i - C o 系複合酸化物の粒状物を  $400 \sim 750^\circ C$  の高温下で 0.5 ～ 50 時間熱処理して得られた L i - C o 系複合酸化物の粒状物。

(1)

の、長寿命リチウム二次電池の製造に好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) と平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) との積が下式を満足する粒状物であることを特徴とする  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

$$7 \leq [20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径})] \leq 9$$

【請求項2】 粒状物の平均粒径が、 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$  である請求項1記載の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

【請求項3】  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物の粒状物を  $400 \sim 750^\circ\text{C}$  の高温下で  $0.5 \sim 50$  時間熱処理して得たものである請求項1または2記載の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

【請求項4】 非水電解液二次電池の正極活物質用である請求項1～3のいずれかに記載の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物に関し、特にリチウム二次電池などの非水電解液二次電池の正極活物質として有用な  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物に関する。

## 【0002】

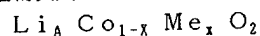
【従来の技術】現在、リチウム二次電池の正極活物質として、 $\text{Li}-\text{Mn}$  系複合酸化物、 $\text{Li}-\text{Ni}$  系複合酸化物、 $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物などが提案され、それらの一部は実用されるに至っている。それらのうち  $\text{Li}-\text{Mn}$  系複合酸化物や  $\text{Li}-\text{Ni}$  系複合酸化物は、 $\text{Mn}$  や  $\text{Ni}$  の資源が豊富であるために安価に製造できる反面、 $\text{Li}-\text{Mn}$  系複合酸化物は概して高容量の二次電池を製造し難い問題があり、一方  $\text{Li}-\text{Ni}$  系複合酸化物は、化学的に不安定であって二次電池の安全性の面で問題がある。これに対して  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物は、 $\text{Li}-\text{Ni}$  系複合酸化物と比較して化学的に安定であるので取り

$$7 \leq [20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径})] \leq 9$$

② 粒状物の平均粒径が、 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$  である上記①記載の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

③  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物の粒状物を  $400 \sim 750^\circ\text{C}$  の高温下で  $0.5 \sim 50$  時間熱処理して得たものである上記①または②記載の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

④ 非水電解液二次電池の正極活物質用である上記①～



式(2)において、 $A$ は $0.05 \sim 1.5$ 程度、好ましくは $0.1 \sim 1.1$ 程度であり、 $X$ は $0.01 \sim 0.5$ 程度、特に $0.02 \sim 0.2$ 程度であることが好ましい。元素 $\text{Me}$ としては、新周期率表の3～10族元素、例えば $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ など、または13～15族元素、例えば $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ などである。それらの元素の二種以上で $\text{Co}$ を置換した  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物にあつては、二種以上の元素の合計量が上記 $X$ の範囲内であればよい。

$$7 \leq [20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径})] \leq 8.5$$

扱いが容易であり、しかも高容量の二次電池を製造し得るので現在では最も多く実用に供されている。

【0003】かかる長所を有する  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物を用いた二次電池に対して、最近、その電池特性を一層改善する要求が高まっており、そのための提案や報告もなされている。例えば特公平7-118318号公報には、 $\text{LiCoO}_2$  を製造するにあたり、原料たるリチウム化合物とコバルト化合物との使用比をリチウムがリッチとなるように配合し混合して加熱し、反応生成物に含まれる未反応のリチウム化合物や副生せる炭酸リチウムを水洗除去すること、およびかくすると二次電池の放電容量が向上すること、などが開示されている。また特開平5-182667号公報には、電池の稼働中における異常な電池反応に基づく爆発事故を未然に防止するために、 $\text{LiCoO}_2$  に炭酸リチウムを共存せしめること、およびその具体的な方法が開示されている。

【0004】ところで本発明者が行った最近の研究から、特定の比表面積と粒径とを有する  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物を正極活物質として用いると、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善し得ることが判明した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかして本発明は、上記の新知見を基に開発し完成したものであつて、リチウム二次電池の正極活物質として有用であり、該電池の充放電サイクル特性を改善し得る  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、下記の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物より解決することができる。

① 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) と平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) との積が下式(1)を満足する粒状物であることを特徴とする  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

$$(1)$$

③のいずれかに記載の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物は、化学構造的には、 $\text{LiCoO}_2$  またはその $\text{Co}$ の一部を一種または二種以上の他の元素で置換したもの、例えば下式(2)にて示されるものであつてもよい。

$$(2)$$

【0008】本発明の  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物は、比表面積と平均粒径との積が式(1)を満足する粒状物にて形成されている。[ $20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒径})$ ] の値が7未満あるいは9より大きい粒状物を正極活物質として用いた場合には、リチウム二次電池の充放電サイクル特性に良好な改良がみられず、しかして本発明においては下式(3)を満足する粒状物にて形成されてなる  $\text{Li}-\text{Co}$  系複合酸化物が特に好ましい。

$$(3)$$

【0009】本発明のLi-C系複合酸化物が上記の式(1)あるいは式(3)を満たす限り、リチウム二次電池の充放電サイクル特性の観点からは比表面積と平均粒径の各大きさにについては特に制限はない。但し平均粒径が過少なLi-C系複合酸化物は、一般的に反応性に富んでいて概して異常な電池反応を惹起し易いので、リチウム二次電池の安全性の面から平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものが好ましい。また粒径が過大なLi-C系複合酸化物は、電気抵抗が大きくこのためにリチウム二次電池の単位容積当たりのエネルギー密度の低減に繋がるので、平均粒径が $25\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。一方、Li-C系複合酸化物の比表面積の好ましい範囲は、リチウム二次電池の充放電サイクル特性の観点から $0.1\sim 0.3\text{m}^2/\text{g}$ 程度、特に $0.15\sim 0.25\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0010】本発明のLi-C系複合酸化物は、出発原料たるリチウム化合物とコバルト化合物とをコバルトとリチウムの原子比が1:1あるいはその他の原子比、就中コバルトよりもリチウムが多少多い目となるように混合し、その混合物を周知の方法にて反応せしめて、例えば該混合物を大気中で $1000^\circ\text{C}$ 前後で1~50時間加熱焼成せしめ、かくして製造したLi-C系複合酸化物の塊状物を粉砕し、ついで式(1)あるいは式

(3)を満たす比表面積と平均粒径を有するものを分級採取して得ることができる。あるいは上記の塊状物を粉砕して得たものなどのLi-C系複合酸化物の粒状物、就中平均粒径が $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ の粒状物を $400\sim 750^\circ\text{C}$ 、特に $450\sim 700^\circ\text{C}$ 程度の高温度下で0.5~50時間、特に1~20時間程度熱処理することによっても製造することができる。この熱処理は、大気中、あるいは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行えばよいが、熱処理を行う雰囲気中に炭酸ガスが存在すると、炭酸リチウムが生じて不純物の含有量の増大に繋がるので、雰囲気中の炭酸ガス分圧は、 $10\text{mmHg}$ 程度以下とすることが好ましい。

【0011】上記の出発原料たるリチウム化合物およびコバルト化合物としては、リチウムやコバルトの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、しゅう酸塩、炭酸塩などを例示し得る。式(2)に示すような、即ちCの一部が他の元素で置換されたLi-C系複合酸化物を製造する場合には、かかる置換元素の化合物を上記の混合物に必要量添加して加熱焼成するとよい。なお一

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\sum N D^3 / \sum N)^{1/3}$$

【0014】本発明のLi-C系複合酸化物は、リチウム二次電池などの非水電解液二次電池の正極活物質として用いることができ、例えばリチウム二次電池用として周知の他の材料や部材と共に用いてリチウム二次電池の製造に供することができる。その主な他の材料あるいは部材を以下に例示する。

【0015】Li-C系複合酸化物の結着剤として

一般的に、Li-C系複合酸化物には、通常、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化コバルト、炭酸コバルトあるいはその他の不純物(例えば鉄、銅、ニッケルなどの金属の化合物)が含まれることが多いが、本発明のLi-C系複合酸化物においては、リチウム化合物不純物の合計量が0.5重量%以下、コバルト化合物不純物の合計量が1.0重量%以下、その他の不純物の合計量が0.06重量%以下であれば、かかる不純物の含有を許容することができる。

【0012】本発明者の研究によれば、Li-C系複合酸化物の粒状物は、概して熱処理により、その平均粒径は然程あるいは実質的に変化しないが比表面積は減少する傾向があつて、未だ理由は定かでないが、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上する効果がある。しかして本発明においては、上記の熱処理にて比表面積が減少した、特に比表面積の減少度が10%以上であるLi-C系複合酸化物が特に好ましい。なお比表面積の減少度は、熱処理前の比表面積と熱処理後の比表面積との差の熱処理後の比表面積に対する割合(%)で表される。

【0013】本発明において、Li-C系複合酸化物の粒状物の比表面積と平均粒径とは、それぞれつぎに示す方法により測定することができる。

〔比表面積の測定方法〕「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館(東京)発行、1995年〕の第178頁~第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点法)による。

〔平均粒径の測定方法〕Li-C系複合酸化物の粒状物を水あるいはエタノールなどの有機液体に投入し、35~40kHz程度の超音波を付与した状態にて約2分間分散処理して得た分散液を用い、且つその場合の粒状物の量は該分散液のレーザー透過率(入射光量に対する出力光量の比)が70~95%となる量とし、ついで該分散液に就いて、マイクロトラック粒度分析計にかけてレーザー光の散乱により個々の粒状物の粒径( $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、...)、および各粒径毎の存在個数( $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$ 、...)を計測する(個々の粒状物の粒径(D)は、マイクロトラック粒度分析計によれば種々の形状の粒状物毎に球相当径が自動的に測定される。)。しかして平均粒径( $\mu\text{m}$ )は、視野内に存在する個々の粒子の個数(N)と各粒径(D)とから下式(4)にて算出される。

$$(4)$$

は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが例示され、導電剤としては、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの天然や人造の黒鉛類や導電性カーボンブラックなどが例示される。結着剤の使用量は、Li-C系複合酸化物100重量部あたり1~10重量部程度、特に2~5重量部程度であ

り、導電剤の使用量はLi-Co系複合酸化物100重量部あたり3~15重量部程度、特に4~10重量部程度である。正極集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属の、厚さ10~100 $\mu$ m程度、特に15~50 $\mu$ m程度の箔や穴あき箔、厚さ25~300 $\mu$ m程度、特に30~150 $\mu$ m程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

【0016】負極活物質として好ましい例を挙げると、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類であり、その結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどである。負極活物質の使用量は、負極活物質と結着剤との合計量100重量部あたり80~96重量部程度である。負極集電体としては、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属の、厚さ5~100 $\mu$ m程度、特に8~50 $\mu$ m程度の箔や穴あき箔、厚さ20~300 $\mu$ m程度、特に25~100 $\mu$ m程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

【0017】電解液としては、塩類を有機溶媒に溶解させたものが例示される。該塩類としては、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。

【0018】有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホル

ムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。また電解液中における上記塩類の濃度は、0.1~3モル/リットル程度が適当である。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を一層詳細に説明するとともに、比較例をも挙げて本発明の顕著な効果を示す。

【0020】実施例1~4、比較例1~5

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とを用い、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>100重量部あたりLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を42重量部混合し、その均一混合物を約980℃で約10時間焼成し、焼成により得た塊状のLiCoO<sub>2</sub>を粉碎分級し、ついで大気中で熱処理して、表1に示す実施例1~4、比較例1~5の各LiCoO<sub>2</sub>粒状物を得た。なお比較例1~3の各LiCoO<sub>2</sub>粒状物については上記の熱処理を施していない。

【0021】表1に、実施例および比較例の各LiCoO<sub>2</sub>粒状物についての熱処理条件(温度および時間)、熱処理後のLiCoO<sub>2</sub>粒状物の平均粒径B、比表面積A、熱処理による比表面積の減少度( $\Delta A$ )、および $[20/(AB)]$ の値をそれぞれ示す。なお熱処理を施していない比較例1~3の各LiCoO<sub>2</sub>粒状物については、平均粒径Bおよび比表面積Aは熱処理されていない粒状物についての値を示す。

【0022】

【表1】

	熱処理条件		平均粒径B ( $\mu$ m)	比表面積A (m <sup>2</sup> /g)	$\Delta A$ (%)	20/(AB)	放電容量維持率 (%)
	温度 (℃)	時間 (hr)					
実施例1	500	12	19.7	0.136	15.0	7.46	90.6
実施例2	700	12	19.9	0.116	27.5	8.66	91.2
実施例3	500	12	16.4	0.157	21.5	7.76	91.5
実施例4	600	12	13.0	0.214	23.6	7.19	90.4
比較例1	-	-	12.6	0.280	-	5.67	83.1
比較例2	-	-	16.2	0.200	-	6.17	81.4
比較例3	-	-	19.4	0.160	-	6.44	78.3
比較例4	800	12	17.6	0.115	22.5	9.88	82.6
比較例5	800	12	20.9	0.096	38.0	9.97	82.3

【0023】実施例1~4および比較例1~5の各LiCoO<sub>2</sub>の粒状物を用い、その90重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン7重量部、導電剤としてのア

セチレンブラック3重量部、およびN-メチル2ピロリドン70重量部とを混合してスラリーとした。このスラリーを集電体としての厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔の

両面上に塗布し、乾燥し、ついで圧延処理し、かくしてアルミニウム箔の片面あたり  $20 \text{ mg/cm}^2$  の正極活物質組成物層を有する正極体を作製した。一方、鱗片状黒鉛90重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部、およびN-メチル2ピロリドン200重量部とを混合してスラリーとした。このスラリーを集電体としての厚さ  $14 \mu\text{m}$  の銅箔の両面に塗布し、乾燥し、ついで圧延処理して銅箔の片面あたり  $10.4 \text{ mg/cm}^2$  の負極活物質組成物層を有する負極体を作製した。つぎに、正極体と負極体とを多孔質ポリエチレンセパレータを介して捲巻して高さ65mm、外径18mmの円筒缶型のリチウム二次電池（放電容量：1300mAh）を製造した。電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびジエチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率は3：2：5）1リットルあたり1モルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解してなる溶液を使用し、これを上記正極体と負極体との間に含浸した。

【0024】ついで各リチウム二次電池につき、つぎの充放電サイクル試験方法にしたがって充放電サイクル特性を測定し、100サイクル目の放電容量維持率（%）を表1に示した。

〔充放電サイクル試験方法〕正極体の面積  $1 \text{ cm}^2$  あたり  $2.6 \text{ mA}$  の定電流および  $4.2 \text{ V}$  の定電圧下で2.5時間の充電、充電後1時間休止、正極体の面積  $1 \text{ cm}$

<sup>2</sup> あたり  $1.3 \text{ mA}$  の定電流のもとで端子電圧が  $3 \text{ V}$  となる時点まで放電、および放電後1時間の休止、の4工程を1サイクルとして室温（ $20^\circ\text{C}$ ）下で100回繰り返し、各サイクルにおける放電電流値と放電時間から放電容量（ $\text{mA} \cdot \text{H}$ ）を算出する。初回の放電容量に対する各サイクル目の放電容量の割合を放電容量維持率（%）とする。

【0025】表1から、 $[20/AB]$  の値が前記した式（1）の範囲外にある比較例1～5の各  $\text{LiCoO}_2$  粒状物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、100サイクル目における放電容量維持率が85%以下であるのに対して、 $[20/AB]$  の値が式（1）の範囲内に入る実施例1～4の各  $\text{LiCoO}_2$  粒状物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、100サイクル目においても90%以上の高放電容量維持率を有し、しかして優れた充放電サイクル特性を有することが判る。

【0026】

【発明の効果】本発明の  $\text{Li-C-O}$  系複合酸化物は、正極活物質として有用であり、とりわけ充放電サイクル特性に優れた、しかして各種の電気機器用、就中、携帯用品用などの長寿命リチウム二次電池の製造に好適である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD04 AE05  
 5H003 AA04 BA01 BB05 BC01 BD00  
 BD01 BD02 BD05  
 5H014 AA01 BB01 CC01 EE10 HH00  
 HH06 HH08  
 5H029 AJ05 AK03 AL06 AM03 AM04  
 AM05 AM07 CJ02 CJ28 DJ16  
 HJ00 HJ05 HJ07 HJ14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327338

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

---

(51)Int.Cl.

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

---

(21)Application number : 11-133497

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND  
LTD

(22)Date of filing :

14.05.1999

(72)Inventor : GOSHO ITARU

---

(54) Li-Co-BASED COMPOUND OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compound oxide useful as a positive pole active material for a lithium secondary battery by setting the specific surface area and average particle diameter of a compound oxide containing Li and Co so that the value obtained by dividing a constant by a product of the specific surface area and average particle diameter is within a specific range.

SOLUTION: This particulate Li-Co-based compound oxide has  $20/(\text{specific surface area} \times \text{average particle diameter})$  satisfying 7-9 and 10-25  $\mu\text{m}$  average particle diameter. The specific surface area is preferably 0.1-0.3  $\text{m}^2/\text{g}$ . The compound oxide is obtained by mixing a lithium compound with a cobalt compound in 1:1 atomic ratio of cobalt to lithium or in an atomic ratio of more lithium than cobalt, heating and baking the resultant mixture at about 1,000°C in the atmosphere for 1-50 h, providing a massive material of the Li-Co-based compound oxide, pulverizing the resultant massive material, classifying and collecting a particulate material having 10-25  $\mu\text{m}$  average particle diameter and further carrying out heat treatment at 400-750°C for 0.5-50 h. The charge and discharge cycle characteristics of a nonaqueous electrolyte secondary battery are improved by using the compound oxide as a positive pole active material.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3308229

[Date of registration] 17.05.2002

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The Li-Co system multiple oxide characterized by being the granular object with which the product of specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) and mean particle diameter (micrometer) is satisfied of a bottom type.

$7 \leq [20/(\text{specific-surface-area} \times \text{mean particle diameter})] \leq 9$  -- [Claim 2] The Li-Co system multiple oxide according to claim 1 whose mean particle diameter of a granular object is 10 micrometers - 25 micrometers.

[Claim 3] The Li-Co system multiple oxide according to claim 1 or 2 which heat-treats the granular object of a Li-Co system multiple oxide for 0.5 to 50 hours, and obtains it under 400-750-degree C high temperature.

[Claim 4] The Li-Co system multiple oxide according to claim 1 to 3 which is an object for the positive active material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

---

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a Li-Co system multiple oxide useful as positive active material of nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, such as a lithium secondary battery, especially about a Li-Co system multiple oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] Those parts have come [ as positive active material of current and a lithium secondary battery, / the Li-Mn system multiple oxide, the Li-nickel system multiple oxide, the Li-Co system multiple oxide, etc. were proposed, and ] to be used. Among those, since a Li-Mn system multiple oxide and a Li-nickel system multiple oxide are abundant in the resources of Mn or nickel, while it can manufacture cheaply, a Li-Mn system multiple oxide has the problem which cannot manufacture the rechargeable battery of high capacity easily generally, and on the other hand, a Li-nickel system multiple oxide is chemically unstable, and has a problem in respect of the safety of a rechargeable battery. On the other hand, since the Li-Co system multiple oxide is chemically stable as compared with a Li-nickel system multiple oxide, it is easy handling, and since it can moreover manufacture the rechargeable battery of high capacity, practical use is presented with them by current. [ most ]

[0003] To the rechargeable battery using the Li-Co system multiple oxide which has this advantage, the demand which improves the cell property further is increasing, and the proposal and report for it are also made recently. For example, in JP,7-118318,B, it is  $\text{LiCoO}_2$ . In manufacturing, it blends and mixes and the use rate of a raw material slack lithium compound and a cobalt compound is heated so that a lithium may become rich, and if it carries out, carrying out rinsing removal of the unreacted lithium compound contained in a resultant or the byproduction \*\*\*\* lithium carbonate, the thing which write

and which the discharge capacity of a rechargeable battery improves are indicated.

Moreover, it is LiCoO<sub>2</sub> in order to prevent beforehand the explosion accident based on the unusual cell reaction under operation of a cell in JP,5-182667,A. Making a lithium carbonate living together and its concrete approach are indicated.

[0004] By the way, when the Li-Co system multiple oxide which has a specific surface area and particle size was used as positive active material from the latest research which this invention person did, it became clear that the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery could be improved.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Carrying out a deer, it develops and completes based on the above-mentioned new knowledge, and this invention is useful as positive active material of a lithium secondary battery, and makes it a technical problem to offer the Li-Co system multiple oxide which can improve the charge-and-discharge cycle property of this cell.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem is solvable from the following Li-Co system multiple oxide.

\*\* The Li-Co system multiple oxide characterized by being the granular object with which the product of specific surface area (m<sup>2</sup> / g) and mean particle diameter (micrometer) is satisfied of a bottom type (1).

$7 \leq [20 / (\text{specific-surface-area} \times \text{mean particle diameter})] \leq 9$  (1)

\*\* The Li-Co system multiple oxide given [ above-mentioned ] in \*\* the given mean particle diameter of a granular object is 10 micrometers - 25 micrometers.

\*\* The above-mentioned \*\* which heat-treats the granular object of a Li-Co system multiple oxide for 0.5 to 50 hours, and obtains it under 400-750-degree C high temperature, or a Li-Co system multiple oxide given in \*\*.

\*\* A Li-Co system multiple oxide given in either the above-mentioned \*\* which is an object for the positive active material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery - \*\*.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The Li-Co system multiple oxide of this invention is LiCoO<sub>2</sub> in chemical structure. Or it may be shown by what [ what permuted a part of the Co by a kind or two sorts or more of other elements ] (2), for example, a bottom type.

LiA Co<sub>1-X</sub> Me<sub>x</sub> O<sub>2</sub> (2)

In a formula (2), A is 0.1 to about 1.1 preferably 0.05 to about 1.5, and, as for especially X, it is [ 0.01 to about 0.5 ] desirable that it is 0.02 to about 0.2. As an element Me, 3 - 10 group element of a new periodic table, for example, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, nickel, etc., is 13 or - 15 group element, for example, B, aluminum, germanium, Pb, Sn, Sb, etc. If it is in the Li-Co system multiple oxide which permuted Co by two or more sorts of those elements, the total quantity of two or more sorts of elements should just be within the limits of Above X.

[0008] The Li-Co system multiple oxide of this invention is formed by the granular object with which the product of specific surface area and mean particle diameter is satisfied of a formula (1). When a granular object with the larger value of  $[20 / (\text{specific-surface-area} \times \text{mean particle diameter})]$  than less than 7 and 9 is used as positive active material, amelioration good in the charge-and-discharge cycle property of a lithium

secondary battery is not found, but especially the Li-Co system multiple oxide that it comes to form by the granular object with which a deer is carried out and it is satisfied of a bottom type (3) in this invention is desirable.

$7 \leq [20/(\text{specific-surface-area} \times \text{mean particle diameter})] \leq 8.5$  (3)

[0009] As long as the Li-Co system multiple oxide of this invention fills an above-mentioned formula (1) or an above-mentioned formula (3), from a viewpoint of the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery, there is especially no limit about each magnitude of specific surface area and mean particle diameter. However, since it is generally rich in reactivity and easy to cause an unusual cell reaction generally, a thing 10 micrometers or more has the field of the safety of a lithium secondary battery to mean particle diameter desirable [ too little / mean particle diameter / Li-Co system multiple oxide ]. Moreover, since electric resistance leads to reduction of the energy density per unit volume of a lithium secondary battery greatly for this reason, a thing 25 micrometers or less has mean particle diameter desirable [ the Li-Co system multiple oxide with an excessive particle size ]. On the other hand, the range where the specific surface area of a Li-Co system multiple oxide is desirable is 0.1-0.3m<sup>2</sup> / g grade from a viewpoint of the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery, especially 0.15-0.25m<sup>2</sup> / g grade.

[0010] As for the Li-Co system multiple oxide of this invention, the atomic ratio of cobalt and a lithium a start raw material slack lithium compound and a cobalt compound 1:1 or other atomic ratios, Mix so that a lithium may serve as many eyes from cobalt somewhat above all, and the mixture is made to react by the well-known approach. For example, heating baking of this mixture is carried out around 1000 degrees C in atmospheric air for 1 to 50 hours, the massive object of the Li-Co system multiple oxide manufactured in this way can be ground, classification extraction can be carried out and the specific surface area which subsequently fills a formula (1) or a formula (3), and the thing which has mean particle diameter can be obtained. Or the granular object of Li-Co system multiple oxides, such as what ground and obtained the above-mentioned massive object, and 400-750 degrees C of granular objects whose mean particle diameter is 10 micrometers - 25 micrometers above all can be especially manufactured also by heat-treating especially for about 1 to 20 hours under about 450-700-degree C high temperature for 0.5 to 50 hours. Although what is necessary is just to perform this heat treatment in atmospheric air or inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and an argon, if carbon dioxide gas exists in the ambient atmosphere which heat-treats, since a lithium carbonate will arise and it will lead to increase of the content of an impurity, as for the carbon dioxide partial pressure in an ambient atmosphere, it is desirable to carry out to below 10mmHg extent.

[0011] As an above-mentioned start raw material slack lithium compound and an above-mentioned cobalt compound, the oxide of a lithium or cobalt, a hydroxide, a halogenide, a nitrate, an oxalate, a carbonate, etc. can be illustrated. When manufacturing the Li-Co system multiple oxide by which a part of Co was permuted by other elements as shown in a formula (2) namely, initial-complement addition of the compound of this permutation element is carried out at the above-mentioned mixture, and it is good to carry out heating baking. In addition, generally, although lithium oxide, a lithium hydroxide, a lithium carbonate, cobalt oxide, cobalt carbonate, or other impurities (for example, compound of metals, such as iron, copper, and nickel) are usually contained in a Li-Co system multiple oxide in many cases, in the Li-Co system multiple oxide of this invention, the total

quantity of a lithium compound impurity can permit content of this impurity, if the total quantity of 0.5 or less % of the weight and a cobalt compound impurity is [ the total quantity of the impurity of 1.0 or less % of the weight and others ] 0.06 or less % of the weight.

[0012] Although the mean particle diameter does not change with heat treatments substantially like \*\* generally in the granular object of a Li-Co system multiple oxide, specific surface area tends to decrease, according to research of this invention person, a reason is not yet certain, but it is effective in improving the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery. Especially the Li-Co system multiple oxide with which the deer was carried out and specific surface area decreased by the above-mentioned heat treatment in this invention and especially whenever [ reduction / in specific surface area / whose ] is 10% or more is desirable. In addition, whenever [ reduction / in specific surface area ] is expressed with the rate (%) to the specific surface area after heat treatment of the difference of the specific surface area before heat treatment, and the specific surface area after heat treatment.

[0013] In this invention, the specific surface area and mean particle diameter of a granular object of a Li-Co system multiple oxide can be measured by the approach shown below, respectively.

[Measuring method of specific surface area] Nitrogen is twisted by the gas-phase-adsorption method (one point method for BET method) made into adsorbent among the adsorption processes indicated by 178th page - the 184th page of "the ingredient chemistry [Yasuo Arai work, the 9th \*\* of the first edition, the Baifukan (Tokyo) issue, and 1995] of fine particles."

[Measuring method of mean particle diameter] The granular object of a Li-Co system multiple oxide is fed into organic liquids, such as water or ethanol. The dispersion liquid which carried out distributed processing for about 2 minutes and which were obtained where an about 35-40kHz supersonic wave is given are used. And the amount of the granular object in that case is made into the amount from which the laser permeability (ratio of the output quantity of light to the amount of incident light) of these dispersion liquid becomes 70 - 95%. subsequently, these dispersion liquid -- taking the post -- a micro truck grading-analysis meter -- applying -- dispersion of laser light -- the particle size (D1 --) of each granular object D2, D3 ..., and the existence number (N1, N2, N3 ...) for every particle size are measured (according to the micro truck grading-analysis meter in the particle size (D) of each granular object, a spherical equivalent diameter is automatically measured for every granular object of various configurations.). . A deer is carried out and mean particle diameter (micrometer) is computed by the bottom formula (4) from the number (N) of each particle and each particle size (D) which exist in a visual field.

Mean-particle-diameter (micrometer) =  $(\sum ND^3 / \sum N)^{1/3}$  (4)

[0014] The Li-Co system multiple oxide of this invention can be used as positive active material of nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, such as a lithium secondary battery, for example, can be used with other well-known ingredients and members as an object for lithium secondary batteries, and manufacture of a lithium secondary battery can be presented with it. The main ingredient or main member of other is illustrated below.

[0015] As a binder of a Li-Co system multiple oxide, a polytetrafluoroethylene, poly

vinylidene fluoride, polyethylene, and ethylene-propylene-diene system polymer etc. is illustrated, and nature, artificial graphites, conductive carbon black, etc., such as a fibrous graphite and scale-like graphite and nodular graphite, are illustrated as an electric conduction agent, for example. The amount of the binder used is per [ 1 ] Li-Co system multiple oxide 100 weight section - 10 weight sections extent, especially 2 - 5 weight section extent, and the amount of the electric conduction agent used is per [ 3 ] Li-Co system multiple oxide 100 weight section - 15 weight sections extent, especially 4 - 10 weight section extent. Especially especially as a positive-electrode charge collector, an about 30-150-micrometer expanded metal etc. is desirable about 25-300 micrometers in an about 15-50-micrometer foil, a hole vacancy foil, and thickness about 10-100 micrometers in thickness of conductive metals, such as aluminum, an aluminium alloy, and titanium.

[0016] When an example desirable as a negative-electrode active material is given, it is graphites, such as a various kinds of natural-graphites and artificial graphites, for example, fibrous graphite, and scale-like graphite and nodular graphite, and is a polytetrafluoroethylene, poly vinylidene fluoride, polyethylene, and ethylene-propylene-diene system polymer etc. as the binder. The amount of the negative-electrode active material used is per [ 80 ] total quantity 100 weight section - 96 weight sections extent of a negative-electrode active material and a binder. Especially especially as a negative-electrode charge collector, an about 25-100-micrometer expanded metal etc. is desirable about 20-300 micrometers in an about 8-50-micrometer foil, a hole vacancy foil, and thickness about 5-100 micrometers in thickness of conductive metals, such as copper, nickel, silver, and SUS.

[0017] As the electrolytic solution, what dissolved salts in the organic solvent is illustrated. As these salts,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , etc. are illustrated, and those kinds or two sorts or more of mixture is used.

[0018] As an organic solvent, ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane, N.N-dimethylformamide, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, 2-methyl tetrahydrofuran, diethylether, etc. are illustrated, and those kinds or two sorts or more of mixture is used. Moreover, it is suitable for the concentration of the above-mentioned salts in the electrolytic solution in about 0.1-3 mols /.

[0019]

[Example] Hereafter, while an example explains this invention to a detail further, the example of a comparison is also given and the remarkable effectiveness of this invention is shown.

[0020] Examples 1-4 and example of comparison 1-5  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 42 weight sections mixing of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is carried out per  $\text{Co}_3\text{O}_4$  100 weight section, the homogeneous mixture is calcinated at about 980 degrees C for about 10 hours, and it is baking. Obtained massive  $\text{LiCoO}_2$  Each  $\text{LiCoO}_2$  of the examples 1-4 which carry out grinding classification, subsequently heat-treat in atmospheric air, and are shown in Table 1, and the examples 1-5 of a comparison The granular object was obtained. In addition, each  $\text{LiCoO}_2$  of the examples 1-3 of a comparison The above-mentioned heat treatment has not been performed about a granular object.

[0021] To Table 1, it is each  $\text{LiCoO}_2$  of an example and the example of a comparison.

LiCoO<sub>2</sub> after the heat treatment conditions (temperature and time amount) about a granular object, and heat treatment Whenever [ reduction / of the mean particle diameter B of a granular object, specific surface area A, and the specific surface area by heat treatment ], and ( $\Delta A$ ) the value of  $[20/(AB)]$  are shown, respectively. In addition, each LiCoO<sub>2</sub> of the examples 1-3 of a comparison which have not heat-treated About a granular object, mean particle diameter B and specific surface area A show the value about the granular object which is not heat-treated.

[0022]

[Table 1]

	熱処理条件		平均粒 径 B ( $\mu\text{m}$ )	比表面 積 A ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\Delta A$ (%)	20/(AB)	放電容量 維持率 (%)
	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)					
実施例 1	500	12	19.7	0.136	15.0	7.46	90.6
実施例 2	700	12	19.9	0.116	27.5	8.66	91.2
実施例 3	500	12	16.4	0.157	21.5	7.76	91.5
実施例 4	600	12	13.0	0.214	23.6	7.19	90.4
比較例 1	-	-	12.6	0.280	-	5.67	83.1
比較例 2	-	-	16.2	0.200	-	6.17	81.4
比較例 3	-	-	19.4	0.160	-	6.44	78.3
比較例 4	800	12	17.6	0.115	22.5	9.88	82.6
比較例 5	800	12	20.9	0.096	38.0	9.97	82.3

[0023] Each LiCoO<sub>2</sub> of examples 1-4 and the examples 1-5 of a comparison Using the granular object, the 90 weight section, the polyvinylidene fluoride 7 weight section as a binder, the acetylene black 3 weight section as an electric conduction agent, and the N-methyl-2-pyrrolidone 70 weight section were mixed, and it considered as the slurry. This slurry is applied on both sides with a thickness [ as a charge collector ] of 20 micrometers of aluminium foil, it dries, subsequently rolling processing is carried out, and they are 20 mg/cm<sup>2</sup> per one side of aluminium foil in this way. The positive-electrode object which has a positive-active-material constituent layer was produced. On the other hand, the scale-like graphite 90 weight section, the polyvinylidene fluoride 10 weight section, and the N-methyl-2-pyrrolidone 200 weight section were mixed, and it considered as the slurry. This slurry is applied to both sides of copper foil with a thickness [ as a charge collector ] of 14 micrometers, it dries, subsequently rolling processing is carried out, and they are 10.4 mg/cm<sup>2</sup> per one side of copper foil. The negative-electrode object which has a negative-electrode active material constituent layer was produced. Next, the positive-electrode object and the negative-electrode object were \*\*\*\*(ed) through the porosity polyethylene separator, and the cylinder can type lithium secondary battery (discharge capacity: 1300mAh) with a height [ of 65mm ] and an outer diameter of 18mm was manufactured. As the electrolytic solution, it is one mol [ per 1l. (the rate of a mixed

volume ratio is 3:2:5) of mixed solvents of ethylene carbonate, propylene carbonate, and diethyl carbonate ] LiPF<sub>6</sub>. The solution which comes to dissolve was used and this was sunk in between the above-mentioned positive-electrode object and the negative-electrode object.

[0024] Subsequently, about each lithium secondary battery, the charge-and-discharge cycle property was measured according to the following charge-and-discharge cycle test method, and the discharge capacity maintenance factor (%) of a 100 cycle eye was shown in Table 1.

[Charge-and-discharge cycle test method] Area 1cm<sup>2</sup> of a positive-electrode object It is 2 an area of 1cm of charge of 2.5 hours, an after [ charge ] 1-hour pause, and a positive-electrode object under the constant current and the constant voltage of 4.2V of 2.6mA of hits. Time of terminal voltage being set to 3V under constant current of 1.3mA of hits Discharge capacity (mA-H) is repeatedly computed [ by making four processes of pause \*\* of 1 hour after discharge and discharge into 1 cycle ] from the discharge current value in each cycle, and a charging time value 100 times under a room temperature (20 degrees C). Let the rate of the discharge capacity of each cycle eye to a first-time discharge capacity be a discharge capacity maintenance factor (%).

[0025] every of the examples 1-5 of a comparison which have the value of [20/AB] out of range [ said formula (1) carried out ] from Table 1 -- LiCoO<sub>2</sub> Lithium secondary battery using the granular object as positive active material, Each LiCoO<sub>2</sub> of the examples 1-4 in which the value of [20/AB] enters within the limits of a formula (1) to the discharge capacity maintenance factor in a 100 cycle eye being 85% or less The lithium secondary battery using the granular object as positive active material has 90% or more of high discharge capacity maintenance factor also in a 100 cycle eye, and it turns out that it has the charge-and-discharge cycle property of having carried out the deer and having excelled.

[0026]

[Effect of the Invention] the deer which whose Li-Co system multiple oxide of this invention is useful as positive active material, and was especially excellent in the charge-and-discharge cycle property -- carrying out -- various kinds of objects for electrical machinery and apparatus -- it is suitable for manufacture of the long lasting lithium secondary batteries for portables etc. above all.

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**